

2003-12373

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a crystal oriented ceramic of 1st perovskite type pentavalent metal acid alkali compound and a method of manufacturing the same, and also to provide anisotropic shape powder A and a method of manufacturing the same which is preferable for reactive template at the time of manufacturing the crystal oriented ceramic.

SOLUTION: The crystal oriented ceramic composed of polycrystalline substance of 1st perovskite type pentavalent metal acid alkali compound as a main phase, a specific crystal face of each crystal grain constituting the polycrystalline substance is oriented. The crystal oriented ceramic is obtained by forming the mixture of 1st anisotropic shape powder, the growing face of which is having lattice consistency with a specific crystal face of 1st perovskite type pentavalent metal acid alkali compound, and a 1st reaction material which generates at least 1st perovskite type pentavalent metal acid alkali compound when reacted with 1st anisotropic shape powder, and heating the above formed matter.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-12373
(P2003-12373A)

(43)公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl.
C 04 B 35/495
H 01 L 41/187
41/24

識別記号

F I
C 04 B 35/00
H 01 L 41/18
41/22

マーク (参考)
J 4 G 0 3 0
1 0 1 B
A

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 15 頁)

(21)出願番号 特願2002-113894(P2002-113894)
(22)出願日 平成14年4月16日 (2002.4.16)
(31)優先権主張番号 特願2001-124225(P2001-124225)
(32)優先日 平成13年4月23日 (2001.4.23)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1
(72)発明者 ▲高▼尾 尚史
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 ▲齊▼藤 康善
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(74)代理人 100095669
弁理士 上野 登

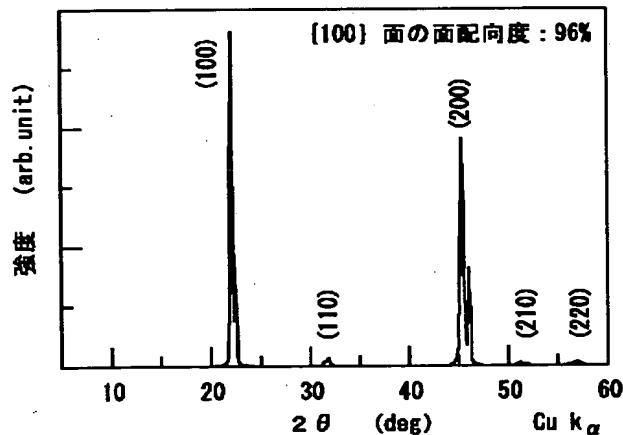
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶配向セラミックス及びその製造方法、並びに、異方形状粉末A及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなる高配向度の結晶配向セラミックス及びその製造方法を提供すること。また、このような結晶配向セラミックスを製造する際の反応性テンプレートとして好適な異方形状粉末A、及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明に係る結晶配向セラミックスは、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を主相とする多結晶体からなり、多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向していることを特徴とする。この結晶配向セラミックスは、その発達面が第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第1異方形状粉末と、第1異方形状粉末と反応して、少なくとも第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を生成する第1反応原料との混合物を第1異方形状粉末が配向するように成形し、加熱することにより得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： ABO_3 で表される等方性ペロブスカイト型化合物であって、Aサイト元素の主成分がK及び/又はNaであり、Bサイト元素の主成分がNb、Sb及び/又はTaである第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を主相とする多結晶体からなり、かつ、

該多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向していることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【請求項2】 その発達面が請求項1に記載の第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第1異方形状粉末と、該第1異方形状粉末と反応して、少なくとも前記第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を生成する第1反応原料とを混合する混合工程と、

該混合工程で得られた混合物を前記第1異方形状粉末が配向するように成形する成形工程と、

該成形工程で得られた成形体を加熱し、前記第1異方形状粉末と前記第1反応原料とを反応させる熱処理工程とを備えた結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項3】 前記第1異方形状粉末は、

{001} 面を発達面とし、かつ

一般式： $(Bi_2O_2)^{2+}(Bi_{0.5}AM_{m-1.5}Nb_{m}O_{3m+1})^{2-}$ (但し、mは2以上の整数。A Mは、Na、K及びLiからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルカリ金属元素。) で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物からなる第2異方形状粉末と、該第2異方形状粉末と反応して、少なくとも第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を生成する第2反応原料とを、

フラックス中において加熱することにより得られる異方形状粉末Aである請求項2に記載の結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項4】 一般式： ABO_3 で表される等方性ペロブスカイト型化合物であって、Aサイト元素の主成分がK、Na及び/又はLiであり、Bサイト元素の主成分がNb、Sb及び/又はTaである第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、特定の結晶面を発達面とする異方形状粉末A。

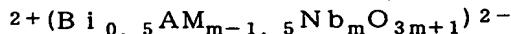
【請求項5】 層状ペロブスカイト型化合物からなり、かつ、その発達面が請求項4に記載の第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第2異方形状粉末と、

該第2異方形状粉末と反応して、少なくとも前記第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなる異方形状粉末Aを生成する第2反応原料とを、

フラックス中で加熱することを特徴とする異方形状粉末Aの製造方法。

【請求項6】 前記第2異方形状粉末は、

{001} 面を発達面とし、かつ一般式： (Bi_2O_2)



(但し、mは2以上の整数。AMは、Na、K及びLiからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルカリ金属元素。) で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物からなる請求項5に記載の異方形状粉末Aの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、結晶配向セラミックス及びその製造方法、並びに、異方形状粉末A及びその製造方法に関し、更に詳しくは、加速度センサ、焦電センサ、超音波センサ、電界センサ、温度センサ、ガスセンサ、ノックングセンサ等の各種センサ、圧電トランス等のエネルギー変換素子、圧電アクチュエータ、超音波モータ、レゾネータ等の低損失アクチュエータ又は低損失レゾネータ、キャパシタ、バイモルフ圧電素子、振動ピックアップ、圧電マイクロホン、圧電点火素子、ソナー、圧電ブザー、圧電スピーカ、発振子、フィルタ等に用いられる圧電材料、あるいは、熱電変換材料、イオン伝導材料等として好適な結晶配向セラミックス及びその製造方法、並びに、このような結晶配向セラミックスの製造に適した異方形状粉末A及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 圧電材料は、圧電効果を有する材料であり、その形態は、単結晶、セラミックス、薄膜、高分子及びコンポジット（複合材）に分類される。これらの圧電材料の中で、特に、圧電セラミックスは、高性能で、形状の自由度が大きく、材料設計が比較的容易なため、広くエレクトロニクスやメカトロニクスの分野で応用されているものである。

【0003】 圧電セラミックスは、強誘電体セラミックスに直流を印加し、強誘電体の分極の方向を一定の方向にそろえる、いわゆる分極処理を施したものである。圧電セラミックスにおいて、分極処理により自発分極を一定方向にそろえるためには、自発分極の方向が三次元的に取りうる等方性ペロブスカイト型の結晶構造が有利である。そのため、実用化されている圧電セラミックスの大部分は、等方性ペロブスカイト型強誘電体セラミックスである。

【0004】 等方性ペロブスカイト型強誘電体セラミックスとしては、例えば、 $Pb(Zr \cdot Ti)O_3$ （以下、これを「PZT」という。）、PZTに対して鉛系複合ペロブスカイトを第三成分として添加したPZT3成分系、 $BaTiO_3$ 、 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ （以下、これを「BNT」という。）などが知られている。

【0005】 これらの中で、PZTに代表される鉛系の圧電セラミックスは、他の圧電セラミックスに比較して高い圧電特性を有しており、現在実用化されている圧電

セラミックスの大部分を占めている。しかしながら、蒸気圧の高い酸化鉛（PbO）を含んでいるために、環境に対する負荷が大きいという問題がある。そのため、低鉛あるいは無鉛でPZTと同等の圧電特性を有する圧電セラミックスが求められている。

【0006】一方、BaTiO₃セラミックスは、鉛を含まない圧電材料の中では比較的高い圧電特性を有しており、ソナーなどに利用されている。また、BaTiO₃と他の非鉛系ペロブスカイト化合物（例えば、BNTなど）との固溶体の中にも、比較的高い圧電特性を示すものが知られている。しかしながら、これらの無鉛圧電セラミックスは、PZTに比して、圧電特性が低いという問題がある。

【0007】そこで、この問題を解決するために、従来から種々の提案がなされている。例えば、特開平11-180769号公報には、(1-x)BNT-BaTiO₃（但し、x=0.06~0.12）の基本組成を有し、かつ、0.5~1.5重量%の希土類元素の酸化物（例えば、La₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃等）を含有する圧電セラミックス材料が開示されている。

【0008】また、特開2000-272962号公報には、一般式：{Ba_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}}TiO₃（但し、0.2<x≤0.3）で表される圧電磁器組成物、及び、これに2wt%以下の添加物（例えば、Fe₂O₃、Cr₂O₃、MnO₂、NiO、Nb₂O₅等）を含有させた圧電磁器組成物が開示されている。

【0009】また、特開2000-281443号公報には、一般式：xNaNbO₃-yBaNb₂O_{6-z}BaNb₃O₉（但し、x+y+z=1、(x, y, z)は、3成分組成図上における所定の領域内にある。）で表されるタングステンプロンズ型の複合酸化物を主成分とし、かつ、全重量中Biを金属換算で3~6重量%の割合で含有する圧電磁器組成物が開示されている。

【0010】また、特開2000-313664号公報には、一般式：K_{1-x}Na_xNbO₃（但し、x=0~0.8）で表される固溶体に、Cu、Li、Taより選択される1種又は2種以上の元素を含む化合物を添加したアルカリ金属含有ニオブ酸物系圧電磁器組成物が本願出願人により開示されている。

【0011】さらに、特開平11-60333号公報には、菱面体晶を端相として含むペロブスカイト型セラミックス（例えば、BNTに対してBa_{0.5}K_{0.5}TiO₃、BaTiO₃、NaNbO₃等を固溶させたペロブスカイト型セラミックス）からなり、かつ擬立方

【0010】面のロットゲーリング法による配向度が30%以上である圧電セラミックスが本願出願人により開示されている。

【0012】また、同公報には、板状形状を有し、か

つ、層状ペロブスカイト型化合物からなるホスト材料A（Bi₄Ti₃O₁₂）と、等方性ペロブスカイト型構造を有するゲスト材料B又はゲスト材料Bを生成可能な原料Q（Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}TiO₃の等軸形状粉末）と、ホスト材料Aを等方性ペロブスカイト型化合物に転換するためのゲスト材料C（Bi₂O₃粉末、Na₂CO₃粉末、K₂CO₃粉末及びTiO₂粉末）とを混合し、ホスト材料Aが配向するようにこれらを成形し、次いで加熱焼結する圧電セラミックスの製造方法が開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】 BaTiO₃、BNT等の非鉛系の等方性ペロブスカイト型化合物に対して、ある種の添加物を加えると、焼結性や圧電特性が向上することが知られている。この点は、ペロブスカイト型ニオブ酸アルカリ化合物(K_{1-x}Na_xNbO₃)に代表される、Aサイト元素の主成分がK及び/又はNaであり、Bサイト元素の主成分がNb、Sb及び/又はTaである等方性ペロブスカイト型化合物（以下、これを「第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物」という。）も同様であり、添加物の種類及び添加量を最適化することによって、焼結性及び圧電特性を向上させることができる。

【0014】しかしながら、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を通常のセラミックス製造プロセス、すなわち、成分元素を含む単純化合物を出発原料に用いて、仮焼、成形及び焼結を行う製造プロセスにより製造すると、得られる焼結体は、各結晶粒がランダムに配向したものとなる。そのため、本質的には高い圧電特性を有しているにもかかわらず、得られる焼結体の圧電特性は不十分である。

【0015】一方、等方性ペロブスカイト型化合物の圧電特性は、一般に、結晶軸の方向によって異なることが知られている。そのため、圧電特性の高い結晶軸を一定の方向に配向させることができれば、圧電特性の異方性を最大限に利用することができ、圧電セラミックスの高特性化が期待できる。実際に、非鉛系強誘電体材料からなる単結晶の中には、優れた圧電特性を示すものがあることが知られている。

【0016】しかしながら、単結晶は、製造コストが高いという問題がある。また、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物のような複雑な組成を有する固溶体の単結晶は、製造時に組成のずれを引き起こしやすく、実用材料としては不適当である。さらに、単結晶は、破壊韌性が劣るために、高応力下での使用は困難であり、応用範囲が限られるという問題がある。

【0017】これに対し、層状ペロブスカイト型化合物の板状粉末（ホスト材料A）は、特開平11-60333号公報に開示されているように、等方性ペロブスカイト型化合物を生成させるための反応性テンプレートとし

て機能する。そのため、ホスト材料Aを成形体中に配向させ、これとゲスト材料Cとを反応させれば、結晶格子の異方性が小さい等方性ペロブスカイト型化合物であっても、特定の結晶面が高い配向度で配向した結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができる。

【0018】しかしながら、この方法を第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物に適用した例は、従来にはない。また、この方法は、ホスト材料Aとゲスト材料Cとの反応によって等方性ペロブスカイト型化合物（一般式： ABO_3 ）を生成させるものであり、得られた結晶配向セラミックスの組成中には、ホスト材料A ($B_{14}Ti_3O_{12}$) に含まれるAサイト元素(B_i)が必ず残留する。そのため、この方法では、最も望ましい組成を実現できない場合があり、不可避的に含まれるAサイト元素によって圧電材料としての特性が害されるおそれがある。

【0019】本発明が解決しようとする課題は、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなる高配向度の結晶配向セラミックス及びその製造方法を提供することにある。また、本発明が解決しようとする他の課題は、特に、このような結晶配向セラミックスを製造する際の反応性テンプレートとして好適な異方形状粉末A、及びその製造方法を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係る結晶配向セラミックスは、一般式： ABO_3 で表される等方性ペロブスカイト型化合物であって、Aサイト元素の主成分がK及び／又はNaであり、Bサイト元素の主成分がNb、Sb及び／又はTaである第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を主相とする多結晶体からなり、かつ、該多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向していることを要旨とするものである。

【0021】また、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、その発達面が前記第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第1異方形状粉末と、該第1異方形状粉末と反応して、少なくとも前記第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を生成する第1反応原料とを混合する混合工程と、該混合工程で得られた混合物を前記第1異方形状粉末が配向するように成形する成形工程と、該成形工程で得られた成形体を加熱し、前記第1異方形状粉末と前記第1反応原料とを反応させる熱処理工程とを備えていることを要旨とするものである。

【0022】所定の条件を満たす第1異方形状粉末と、所定の組成を有する第1反応原料とを反応させると、第1異方形状粉末の配向方位を承継した第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなる異方形状結晶が生成する。そのため、第1異方形状粉末を成形体中に配向させ、成形体を所定の温度に加熱すれば、第1のペ

ロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、特定の結晶面を発達面とする結晶粒が特定の方向に配向した結晶配向セラミックスが得られる。

【0023】また、本発明に係る異方形状粉末Aは、一般式： ABO_3 で表される等方性ペロブスカイト型化合物であって、Aサイト元素の主成分がK、Na及び／又はLiであり、Bサイト元素の主成分がNb、Sb及び／又はTaである第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、特定の結晶面を発達面とするものとなる。

【0024】さらに、本発明に係る異方形状粉末Aの製造方法は、層状ペロブスカイト型化合物からなり、かつ、その発達面が前記第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第2異方形状粉末と、該第2異方形状粉末と反応して、少なくとも前記第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなる異方形状粉末Aを生成する第2反応原料とを、フランクス中で加熱することを要旨とするものである。

【0025】層状ペロブスカイト型化合物からなる第2異方形状粉末と所定の組成を有する第2反応原料とを、適当なフランクス中で反応させると、第2異方形状粉末の配向方位を承継した第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなる異方形状粉末Aが得られる。また、第2異方形状粉末及び第2反応原料の組成を最適化すると、第2異方形状粉末に含まれるAサイト元素を含まず、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、特定の結晶面を発達面とする異方形状粉末Aが得られる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。本発明に係る結晶配向セラミックスは、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を主相とする多結晶体からなり、かつ、多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向していることを特徴とする。

【0027】本発明に係る結晶配向セラミックスにおいて、「第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物」とは、上述したように、一般式： ABO_3 で表される等方性ペロブスカイト型化合物であって、Aサイト元素の主成分がK及び／又はNaであり、Bサイト元素の主成分がNb、Sb及び／又はTaであるものをいう。また、「主成分」とは、前述した1種又は2種以上の特定の元素が該当するサイトの50at%以上を占めていることをいう。

【0028】第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物に含まれるK及びNa以外のAサイト元素、並びに、Nb、Sb及びTa以外のBサイト元素の種類については、特に限定されるものではない。すなわち、等方性ペロブスカイト型の結晶構造を維持でき、かつ、焼

結特性、圧電特性等の諸特性に悪影響を及ぼさないものである限り、種々の元素が含まれていても良い。

【0029】副成分として含まれるAサイト元素としては、具体的には、1価の陽イオン元素（例えば、 L_i^+ 、 Ag^+ 、 Cs^+ 等）が好適な一例として挙げられる。また、副成分として含まれるBサイト元素としては、具体的には、5価の陽イオン元素（例えば、 Nb^{5+} 、 Sb^{5+} 、 Ta^{5+} 等）が好適な一例として挙げられる。

【0030】さらに、副成分として含まれるAサイト元素及びBサイト元素は、これらの価数の和が6価になる組み合わせであっても良い。具体的には、 Ba^{2+} と Ti^{4+} の組み合わせ、 Sr^{2+} と Ti^{4+} の組み合わせ、 Ca^{2+} と Ti^{4+} の組み合わせ等が好適な一例として挙げられる。また、Bサイト元素の副成分として、6価の金属元素（例えば、 W^{6+} 、 Mo^{6+} 等）のみが含まれていても良い。この場合、陽イオン元素全体の価数が6価となるように、Aサイトには欠陥が形成されることになる。

【0031】また、「第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を主相とする」とは、結晶配向セラミックス全体に占める第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の割合が、90%以上であることをいう。この場合、副相は、後述する製造方法や使用する出発原料に起因する添加物、焼結助剤、副生成物、不純物等（例えば、 Bi_2O_3 、 CuO 、 MnO_2 、 NiO 等）で構成される。また、特性に悪影響を及ぼすおそれのある副相の含有量は、少ないほど良い。

$$F(HKL) = \frac{\frac{\sum' I(HKL)}{\sum I(hkl)} - 1}{\frac{\sum' I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)} - 1} \times 100 (\%)$$

【0037】なお、数1の式において、 $\sum I(hkl)$ は、結晶配向セラミックスについて測定されたすべての結晶面（ hkl ）のX線回折強度の総和であり、 $\sum I_0(hkl)$ は、結晶配向セラミックスと同一組成を有する無配向セラミックスについて測定されたすべての結晶面（ hkl ）のX線回折強度の総和である。また、 $\sum' I(HKL)$ は、結晶配向セラミックスについて測定された結晶学的に等価な特定の結晶面（ HKL ）のX線回折強度の総和であり、 $\sum' I_0(HKL)$ は、結晶配向セラミックスと同一組成を有する無配向セラミックスについて測定された結晶学的に等価な特定の結晶面（ HKL ）のX線回折強度の総和である。

【0038】次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの作用について説明する。本発明に係る結晶配向セラミックスは、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を主相とする多結晶体からなるので、非鉛系の圧電セラミックスの中でも高い圧電特性を示す。また、本

【0032】さらに、「特定の結晶面が配向している」とは、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面が互いに平行になるように、各結晶粒が配列（以下、このような状態を「面配向」という。）していること、又は、特定の結晶面が成形体を貫通する1つの軸に対して平行に配列（以下、このような状態を「軸配向」という。）していることをいう。

【0033】配向している結晶面の種類は、特に限定されるものではなく、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の自発分極の方向、結晶配向セラミックスの用途、要求特性等に応じて、選択される。すなわち、配向している結晶面は、擬立方{100}面、擬立方{110}面、擬立方{111}面等、目的に合わせて選択される。

【0034】なお、「擬立方{HKL}」とは、一般に、等方性ペロブスカイト型化合物は、正方晶、斜方晶、三方晶など、立方晶からわずかに歪んだ構造を取るが、その歪は僅かであるので、立方晶とみなしてミラー指数表示することを意味する。

【0035】また、一般に、配向している結晶粒の割合が多くなる程、高い特性が得られる。例えば、特定の結晶面を面配向させる場合において、高い圧電特性を得るために、次の数1の式で表されるロットゲーリング（Lotgering）法による平均配向度 $F(HKL)$ は、30%以上が好ましく、さらに好ましくは、50%以上である。

【0036】

【数1】

$$\frac{\sum' I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)} \times 100 (\%)$$

発明に係る結晶配向セラミックスは、多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が一方に向いて配向しているので、同一組成を有する無配向の多結晶体に比して、高い圧電特性を示す。

【0039】次に、本発明に係る異方形状粉末Aについて説明する。本発明に係る異方形状粉末Aは、Aサイト元素の主成分がK、Na及び/又は L_i であり、Bサイト元素の主成分がNb、Sb及び/又はTaである第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、特定の結晶面が発達面になっていることを特徴とする。なお、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物のその他の点については、Aサイト元素の主成分として L_i を含むことがある場合を除き、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物と同様であるので、説明を省略する。

【0040】ここで、「異方形状」とは、幅方向又は厚さ方向の寸法に比して、長手方向の寸法が大きいことを

いう。具体的には、板状、柱状、鱗片状等が好適な一例として挙げられる。また、「発達面」とは、最も大きな面積を占める面をいう。発達面を構成する結晶面の種類は、擬立方 {100} 面、擬立方 {110} 面、擬立方 {111} 面等の中から目的に合わせて選択される。

【0041】また、本発明に係る異方形状粉末Aを、本発明に係る結晶配向セラミックスを製造するための反応性テンプレートとして用いる場合、異方形状粉末Aの平均アスペクト比 (= (異方形状粉末の長手方向の寸法) / (幅方向又は厚さ方向の寸法) の平均値) は、少なくとも3以上が必要である。平均アスペクト比が3未満であると、成形時に一定の方向に配向させることが困難になるので好ましくない。高い配向度の結晶配向セラミックスを得るには、異方形状粉末Aの平均アスペクト比は、5以上が好ましく、さらに好ましくは、10以上である。

【0042】一般に、異方形状粉末Aの平均アスペクト比が大きくなるほど、成形時における異方形状粉末Aの配向が容易化される傾向がある。但し、平均アスペクト比が過大になると、後述する混合工程において異方形状粉末Aが粉碎され、異方形状粉末Aが配向した成形体が得られない場合がある。従って、異方形状粉末Aの平均アスペクト比は、100以下が好ましい。

【0043】また、異方形状粉末Aの平均粒径（長手方向の寸法の平均値）は、0.05μm以上が好ましい。異方形状粉末Aの平均粒径が0.05μm未満であると、成形時に作用する剪断応力によって異方形状粉末Aを一定の方向に配向させるのが困難になる。また、界面エネルギーの利得が小さくなるので、結晶配向セラミックスを作製する際の反応性テンプレートとして用いた時に、テンプレート粒子へのエピタキシャル成長が生じにくくなる。

【0044】一方、異方形状粉末Aの平均粒径は、20μm以下が好ましい。異方形状粉末Aの平均粒径が20μmを超えると、焼結性が低下し、焼結体密度の高い結晶配向セラミックスが得られない。異方形状粉末Aの平均粒径は、さらに好ましくは、0.1μm以上10μm以下である。

【0045】本発明に係る異方形状粉末Aは、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなるので、当然に本発明に係る結晶配向セラミックスの主相と良好な格子整合性を有している。そのため、この異方形状粉末Aを反応性テンプレートとして用いれば、本発明に係る結晶配向セラミックスを容易に製造することができる。

【0046】次に、本発明に係る異方形状粉末Aの製造方法について説明する。第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物は、結晶格子の異方性が極めて小さいので、特定の結晶面を発達面とする異方形状粉末Aを直接、合成するのは困難である。

【0047】しかしながら、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなる異方形状粉末Aは、所定の条件を満たす第2異方形状粉末を反応性テンプレートとして用いて、これと所定の条件を満たす第2反応原料とを、フランクス中で加熱することにより製造することができる。

【0048】ここで、「第2異方形状粉末」とは、層状ペロブスカイト型化合物からなり、かつ、その発達面が第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面と格子整合性を有するものをいう。

【0049】第2異方形状粉末として層状ペロブスカイト型化合物を用いるのは、結晶格子の異方性が大きいために、形状異方性を有する粉末の作製が比較的容易であることによる。また、格子整合性が要求されるのは、層状ペロブスカイト型化合物からなり、かつ形状異方性を有する粉末であっても、その発達面が第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面と格子整合性を有していない場合には、異方形状粉末Aを合成するための反応性テンプレートとして機能しないためである。

【0050】また、格子整合性の良否は、第2異方形状粉末の発達面の格子寸法と第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面の格子寸法との差の絶対値を、第2異方形状粉末の発達面の格子寸法で割った値（以下、この値を「格子整合率」という。）で表すことができる。格子整合率の値が小さいほど、その第2異方形状粉末は、良好な反応性テンプレートとして機能することを示す。異方形状粉末Aを効率よく製造するためには、第2異方形状粉末の格子整合率は、20%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0051】また、第2異方形状粉末と第2反応原料とをフランクス中で反応させることによって異方形状粉末Aを合成する場合、反応条件を最適化すれば、結晶構造の変化のみが起こり、粉末形状の変化はほとんど生じない。また、第2異方形状粉末の平均粒径及び／又はアスペクト比は、通常、反応前後においてそのまま維持されるが、反応条件を最適化すれば、得られる異方形状粉末Aの平均粒径及び／又はアスペクト比を増減させることもできる。

【0052】しかしながら、成形時に一方向に配向させることが容易な異方形状粉末Aを容易に合成するためには、その合成に使用する第2異方形状粉末もまた、成形時に一方向に配向させすることが容易な形状を有していることが望ましい。

【0053】すなわち、第2異方形状粉末の平均アスペクト比は、少なくとも3以上が好ましく、好ましくは5以上、さらに好ましくは10以上である。また、後工程における粉碎を抑制するためには、平均アスペクト比は、100以下が好ましい。さらに、第2異方形状粉末の平均粒径は、0.05μm以上20μm以下が好まし

く、さらに好ましくは0.1μm以上10μm以下である。

【0054】第2異方形状粉末の材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物としては、具体的には、次の化1の式で表される組成を有するビスマス層状ペロブスカイト型化合物が好適な一例として挙げられる。

【0055】

【化1】 $(Bi_2O_2)^{2+} + (Bi_{0.5}Na_{m-1.5}Nb_mO_{3m+1})^{2-}$
(但し、mは2以上の整数)

【0056】化1の式で表される化合物は、{001}面の表面エネルギーが他の結晶面の表面エネルギーより小さいので、{001}面を発達面とする第2異方形状粉末を容易に合成できる。ここで、{001}面とは、化1の式で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物の $(Bi_2O_2)^{2+}$ 層に平行な面である。しかも、化1の式で表される化合物の{001}面は、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の擬立方{100}面との間に極めて良好な格子整合性がある。

【0057】そのため、化1の式で表される化合物からなり、かつ、{001}面を発達面とする第2異方形状粉末は、{100}面を発達面とする異方形状粉末Aを作製するための反応性テンプレートとして好適である。また、化1の式で表される化合物を用いると、第2反応原料の組成を最適化することによって、Aサイト元素として実質的にBiを含まない異方形状粉末Aであっても合成することができる。

【0058】また、第2異方形状粉末の材料として、次の化2の式で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物も好適な一例として挙げられる。

【0059】

【化2】 $(Bi_2O_2)^{2+} + (Bi_{0.5}K_{m-1.5}Nb_mO_{3m+1})^{2-}$
(但し、mは2以上の整数)

【0060】化2の式で表される化合物は、化1の式で表される化合物と同様の作用効果を有しており、異方形状粉末Aを作製するための反応性テンプレートとして好適である。なお、化1の式で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物において、Naサイトの一部あるいは全量を、Li及び/又はKで置換した第2異方形状粉末も、化1の式で表される第2異方形状粉末と同様の作用効果を有し、異方形状粉末Aを作製するための反応性テンプレートとして好適である。

【0061】第2異方形状粉末の材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の他の一例としては、Sr₂Nb₂O₇が挙げられる。Sr₂Nb₂O₇の{010}面は、その表面エネルギーが他の結晶面の表面エネルギーより小さく、しかも、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の擬立方{110}面との間に極めて良好な格子整合性がある。そのため、Sr₂Nb₂O₇

からなり、かつ、{010}面を発達面とする異方形状粉末は、{110}面を発達面とする異方形状粉末Aを作製するための反応性テンプレートとして好適である。

【0062】その他、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の擬立方{100}面と格子整合性を有する層状ペロブスカイト型化合物としては、具体的には、Na_{1.5}Bi_{2.5}Nb₃O₁₂、Na_{2.5}Bi_{2.5}Nb₄O₁₅、Bi₃TiNbO₉、Bi₃TiTaO₉、K_{0.5}Bi_{2.5}Nb₂O₉、CaBi₂Nb₂O₉、SrBi₂Nb₂O₉、BaBi₂Nb₂O₉、BaBi₃Ti₂NbO₁₂、CaBi₂Ta₂O₉、SrBi₂Ta₂O₉、BaBi₂Ta₂O₉、Na_{0.5}Bi_{2.5}Ta₂O₉、Bi₇Ti₄NbO₂₁、Bi₅Nb₃O₁₅等が好適な一例として挙げられる。また、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の擬立方{110}面と格子整合性を有する層状ペロブスカイト型化合物としては、具体的には、Ca₂Nb₂O₇、Sr₂Ta₂O₇等が好適な一例として挙げられる。

【0063】なお、このような組成、並びに、平均粒径及び/又はアスペクト比を備えた第2異方形状粉末は、第2異方形状粉末の成分元素を含む酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の原料（以下、これを「異方形状粉末生成原料」という。）を、液体又は加熱により液体となる物質と共に加熱することにより容易に製造することができる。異方形状粉末生成原料を原子の拡散が容易な液相中で加熱すると、表面エネルギーの小さい面（化1の式又は化2の式で表される物質の場合は{001}面）が優先的に発達した第2異方形状粉末を容易に合成することができる。この場合、第2異方形状粉末の平均アスペクト比及び平均粒径は、合成条件を適宜選択することにより、制御することができる。

【0064】第2異方形状粉末の製造方法としては、具体的には、異方形状粉末生成原料に適当なフラックス（例えば、NaCl、KCl、NaClとKClの混合物、BaCl₂、KF等）を加えて所定の温度で加熱する方法（フラックス法）、作製しようとする第2異方形状粉末と同一組成を有する不定形粉末をアルカリ水溶液と共にオートクレーブ中で加熱する方法（水熱合成法）等が好適な一例として挙げられる。

【0065】また、「第2反応原料」とは、上述した第2異方形状粉末と反応して、少なくとも第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなる異方形状粉末Aを生成するものをいう。この場合、第2反応原料は、第2異方形状粉末との反応によって、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物のみを生成するものであっても良く、あるいは、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物と余剰成分の双方を生成するものであっても良い。ここで、「余剰成分」とは、目的

とする第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物ではない物質をいう。また、第2異方形状粉末と第2反応原料によって余剰成分が生成する場合、余剰成分は、熱的又は化学的に除去が容易なものからなることが望ましい。

【0066】第2反応原料の形態は、特に限定されるものではなく、酸化物粉末、複合酸化物粉末、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等の塩、アルコキシド等を用いることができる。また、第2反応原料の組成は、作製しようとする第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の組成、及び、第2異方形状粉末の組成によって決まる。

【0067】例えば、化1の式で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物の1種である $B_{12.5}Na_0.5Nb_2O_9$ （以下、これを「BINN2」という。）からなる第2異方形状粉末を用いて、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の一一種である $NaNbO_3$ （以下、これを「NN」という。）からなる異方形状粉末Aを合成する場合、第2反応原料として、Naを含む化合物（酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等）を用いればよい。この場合、1モルのBINN2に対して、Na原子1.5モルに相当するNa含有化合物を第2反応原料として添加すれば良い。

【0068】このような組成を有する第2異方形状粉末及び第2反応原料に対して、適当なフランクス（例えば、 $NaCl$ 、 KCl 、 $NaCl$ と KCl の混合物、 $BaCl_2$ 、 KF 等）を1wt%～500wt%加えて、共晶点・融点に加熱すると、NNと、 $B_{12}O_9$ を主成分とする余剰成分が生成する。 $B_{12}O_9$ は、融点が低く、酸にも弱いので、得られた反応物から湯煎等によりフランクスを取り除いた後、これを高温で加熱するか、あるいは、酸洗を行えば、{100}面を発達面とするNNからなる異方形状粉末Aが得られる。

【0069】また、例えば、BINN2からなる第2異方形状粉末を用いて、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の一一種である $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ （以下、これを「KNN」という。）からなる異方形状粉末Aを合成する場合、第2反応原料として、Naを含む化合物（酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等）及びKを含む化合物（酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等）、又は、Na及びKの双方を含む化合物を用いればよい。この場合、1モルのBINN2に対して、Na原子0.5モルに相当するNa含有化合物、及び、K原子1モルに相当するK含有化合物を第2反応原料として添加すれば良い。

【0070】このような組成を有する第2異方形状粉末及び第2反応原料に対して、適当なフランクスを1wt%～500wt%加えて、共晶点・融点に加熱すると、KNNと、 $B_{12}O_9$ を主成分とする余剰成分が生成するので、得られた反応物からフランクス及び $B_{12}O_9$

を除去すれば、{100}面を発達面とするKNNからなる異方形状粉末Aが得られる。

【0071】第2異方形状粉末と第2反応原料との反応によって、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物のみを生成させる場合も同様であり、所定の組成を有する第2異方形状粉末と、所定の組成を有する第2反応原料とを適当なフランクス中で加熱すればよい。これにより、フランクス中において、目的とする組成を有する第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物が生成する。また、得られた反応物からフランクスを取り除けば、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、特定の結晶面を発達面とする異方形状粉末Aが得られる。

【0072】次に、本発明に係る異方形状粉末Aの製造方法の作用について説明する。第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物は、結晶格子の異方性が小さいので、直接、異方形状粉末Aを合成するのは困難である。また、任意の結晶面を発達面とする異方形状粉末Aを直接、合成することも困難である。

【0073】これに対し、層状ペロブスカイト型化合物は、結晶格子の異方性が大きいので、異方形状粉末を直接合成するのは容易である。また、層状ペロブスカイト型化合物からなる異方形状粉末の発達面は、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面との間に格子整合性を有しているものが多い。さらに、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物は、層状ペロブスカイト型化合物に比して熱力学的に安定である。

【0074】そのため、層状ペロブスカイト型化合物からなり、かつ、その発達面が第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第2異方形状粉末と第2反応原料とを、適当なフランクス中で反応させると、第2異方形状粉末が反応性テンプレートとして機能し、第2異方形状粉末の配向方位を承継した第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の異方形状粉末Aを容易に合成することができる。

【0075】また、第2異方形状粉末及び第2反応原料の組成を最適化すると、第2異方形状粉末に含まれていたAサイト元素（以下、これを「余剰Aサイト元素」という。）が余剰成分として排出され、かつ、余剰Aサイト元素を含まない第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなる異方形状粉末Aが生成する。

【0076】特に、第2異方形状粉末として化1の式に示すビスマス層状ペロブスカイト型化合物、あるいは、そのNaサイトの全部又は一部がK及び／又はLiで置換されたものを用いた場合には、Biが余剰Aサイト元素として排出され、 $B_{12}O_9$ を主成分とする余剰成分が生成する。そのため、この余剰成分を熱的又は化学的に除去すれば、実質的にBiを含まず、第2のペロブス

カイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、特定の結晶面を発達面とする異方形状粉末Aが得られる。

【0077】次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法について説明する。本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、混合工程と、成形工程と、熱処理工程とを備えている。

【0078】初めに、混合工程について説明する。混合工程は、第1異方形状粉末と第1反応原料とを混合する工程である。ここで、「第1異方形状粉末」とは、その発達面が第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面と格子整合性を有するものをいう。第1異方形状粉末としては、具体的には、上述した異方形状粉末A、あるいは、第2異方形状粉末を用いることができる。

【0079】また、「第1反応原料」とは、第1異方形状粉末と反応して、少なくとも第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を生成するものをいう。この場合、第1反応原料は、第1異方形状粉末との反応によって、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物のみを生成するものであっても良く、あるいは、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物と余剰成分の双方を生成するものであっても良い。また、第1異方形状粉末と第1反応原料との反応によって余剰成分が生成する場合、余剰成分は、熱的又は化学的に除去が容易なものであることが望ましい。

【0080】第1反応原料の組成は、第1異方形状粉末の組成、及び、作製しようとする第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の組成に応じて定まる。また、第1反応原料の形態は、特に限定されるものではなく、酸化物粉末、複合酸化物粉末、炭酸塩、硝酸塩、シウ酸塩等の塩、アルコキシド等を用いることができる。

【0081】例えば、第1異方形状粉末としてKNN組成を有する異方形状粉末Aを用いて、KNN組成を有する結晶配向セラミックスを作製する場合には、第1反応原料として、KNN組成となるように化学量論比で配合されたK含有化合物、Na含有化合物及びNb含有化合物の混合物を用いればよい。

【0082】また、例えば、第1異方形状粉末としてNN組成を有する異方形状粉末Aを用いて、KNN組成を有する結晶配向セラミックスを作製する場合には、第1反応原料として、異方形状粉末Aと第1反応原料からKNNが生成するように化学量論比で配合されたK含有化合物及びNa含有化合物の混合物を用いればよい。

【0083】また、例えば、第1異方形状粉末として、化1の式で表される組成を有する第2異方形状粉末を用いて、KNN組成を有する結晶配向セラミックスを作製する場合には、第1反応原料として、第2異方形状粉末と第1反応原料からKNN及びBi₂O₃が生成するよう化学量論比で配合されたK含有化合物及びNa含有

化合物の混合物を用いればよい。

【0084】なお、混合工程においては、所定の比率で配合された第1異方形状粉末及び第1反応原料に対して、さらに、これらの反応によって得られる第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物と同一組成を有する化合物からなる不定形の微粉（以下、これを「化合物微粉」という。）、及び／又は、焼結助剤（例えば、CuO）を添加しても良い。第1異方形状粉末及び第1反応原料に対して、さらに化合物微粉や焼結助剤を添加すると、焼結体を容易に緻密化できるという利点がある。

【0085】また、化合物微粉を配合する場合において、化合物微粉の配合比率が過大になると、必然的に原料全体に占める第1異方形状粉末の配合比率が小さくなり、得られる結晶配向セラミックスの配向度が低下するおそれがある。従って、化合物微粉の配合比率は、要求される焼結体密度及び配向度に応じて、最適な配合比率を選択するのが好ましい。

【0086】第1異方形状粉末の配合比率は、第1異方形状粉末中の1つないし複数の成分元素により、ABO₃で表される第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物のAサイトが占有される比率が、0.01～70at%となるようにすることが好ましく、より好ましくは、0.1～50at%である。

【0087】さらに、第1異方形状粉末及び第1反応原料、並びに、必要に応じて配合される化合物微粉及び焼結助剤の混合は、乾式で行っても良く、あるいは、水、アコール等の適当な分散媒を加えて湿式で行っても良い。さらに、この時、必要に応じてバインダ及び／又は可塑剤を加えても良い。

【0088】次に、成形工程について説明する。成形工程は、混合工程で得られた混合物を第1異方形状粉末が配向するように成形する工程である。この場合、第1異方形状粉末が面配向するように成形しても良く、あるいは、第1異方形状粉末が軸配向するように成形しても良い。

【0089】成形方法については、第1異方形状粉末を配向させることができ可能な方法であれば良く、特に限定されるものではない。第1異方形状粉末を面配向させる成形方法としては、具体的には、ドクターブレード法、プレス成形法、圧延法等が好適な一例として挙げられる。また、第1異方形状粉末を軸配向させる成形方法としては、具体的には、押出成形法、遠心成形法等が好適な一例として挙げられる。

【0090】また、第1異方形状粉末が面配向した成形体（以下、これを「面配向成形体」という。）の厚さを増したり、配向度を上げるために、面配向成形体に対し、さらに積層圧着、プレス、圧延などの処理（以下、これを「面配向処理」という。）を行っても良い。この場合、面配向成形体に対して、いずれか1種類の面配向

処理を行っても良く、あるいは、2種以上の面配向処理を行っても良い。また、面配向成形体に対して、1種類の面配向処理を複数回繰り返し行っても良く、あるいは、2種以上の配向処理をそれぞれ複数回繰り返し行つても良い。

【0091】次に、熱処理工程について説明する。熱処理工程は、成形工程で得られた成形体を加熱し、第1異方形状粉末と第1反応原料とを反応させる工程である。第1異方形状粉末と第1反応原料とを含む成形体を所定の温度に加熱すると、これらの反応によって第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物が生成し、これとともに、生成した第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の焼結が進行する。また、第1異方形状粉末及び／又は第1反応原料の組成によっては、余剰成分も同時に生成する。

【0092】加熱温度は、反応及び／又は焼結が効率よく進行し、かつ、目的とする組成を有する反応物が生成するように、使用する第1異方形状粉末、第1反応原料、作製しようとする結晶配向セラミックスの組成等に応じて最適な温度を選択すればよい。

【0093】例えば、KNN組成を有する異方形状粉末Aを用いて、KNN組成を有する結晶配向セラミックスを製造する場合、加熱温度は、900℃以上1300℃以下が好ましい。この場合、加熱は、大気中、酸素中、減圧下又は真空下のいずれの雰囲気下で行っても良い。また、加熱時間は、所定の焼結体密度が得られるよう、加熱温度に応じて最適な時間を選択すればよい。

【0094】また、第1異方形状粉末と第1反応原料との反応によって余剰成分が生成する場合、焼結体中に余剰成分を副相として残留させても良く、あるいは、焼結体から余剰成分を除去しても良い。余剰成分を除去する場合、その方法には、熱的に除去する方法と、化学的に除去する方法がある。

【0095】熱的に除去する方法は、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物及び余剰成分が生成した焼結体（以下、これを「中間焼結体」という。）を所定温度に加熱し、余剰成分を揮発させる方法である。具体的には、中間焼結体を減圧下もしくは真空下において、余剰成分の揮発が生じる温度で加熱する方法、中間焼結体を大気中もしくは酸素中において、余剰成分の揮発が生じる温度で長時間加熱する方法等が好適な一例として挙げられる。

【0096】余剰成分を熱的に除去する際の加熱温度は、余剰成分の揮発が効率よく進行し、かつ、副生成物の生成が抑制されるように、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物及び余剰成分の組成に応じて、最適な温度を選択すればよい。例えば、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物がKNN単相であり、余剰成分が酸化ビスマス単相である場合、加熱温度は、800℃以上1300℃以下が好ましく、さらに好

ましくは、1000℃以上1200℃以下である。

【0097】余剰成分を化学的に除去する方法は、余剰成分のみを浸食させる性質を有する処理液中に中間焼結体を浸漬し、余剰成分を抽出する方法である。使用する処理液は、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物及び余剰成分の組成に応じて、最適なものを選択すればよい。例えば、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物がKNN単相であり、余剰成分が酸化ビスマス単相である場合、処理液は、硝酸、塩酸等の酸を用いるのが好ましい。特に、硝酸は、酸化ビスマスを主成分とする余剰成分を化学的に抽出する処理液として好適である。

【0098】第1異方形状粉末と第1反応原料との反応及び余剰成分の除去は、同時、逐次又は個別のいずれのタイミングで行っても良い。例えば、成形体を減圧下又は真空下において、第1異方形状粉末と第1反応原料との反応及び余剰成分の揮発の双方が効率よく進行する温度まで直接加熱し、反応と同時に余剰成分の除去を行っても良い。

【0099】また、例えば、大気中又は酸素中において、第1異方形状粉末と第1反応原料との反応が効率よく進行する温度で成形体を加熱し、中間焼結体を生成させた後、引き続き中間焼結体を減圧下又は真空下において、余剰成分の揮発が効率よく進行する温度で加熱し、余剰成分の除去を行っても良い。あるいは、中間焼結体を生成させた後、引き続き中間焼結体を大気中又は酸素中において、余剰成分の揮発が効率よく進行する温度で長時間加熱し、余剰成分の除去を行っても良い。

【0100】また、例えば、中間焼結体を生成させ、中間焼結体を室温まで冷却した後、中間焼結体を処理液に浸漬して、余剰成分を化学的に除去しても良い。あるいは、中間焼結体を生成させ、室温まで冷却した後、再度、中間焼結体を所定の雰囲気下において所定の温度に加熱し、余剰成分を熱的に除去しても良い。

【0101】なお、バインダを含む成形体の場合、熱処理工程の前に、脱脂を主目的とする熱処理を行っても良い。この場合、脱脂の温度は、少なくともバインダを熱分解させるに十分な温度であれば良い。

【0102】また、配向成形体の脱脂を行うと、配向成形体中の第1異方形状粉末の配向度が低下したり、あるいは、配向成形体に体積膨張が発生する場合がある。このような場合には、脱脂を行った後、熱処理を行う前に、配向成形体に対して、さらに静水圧（CIP）処理を行うのが好ましい。脱脂後の成形体に対して、さらに静水圧処理を行うと、脱脂に伴う配向度の低下、あるいは、配向成形体の体積膨張に起因する焼結体密度の低下を抑制できるという利点がある。

【0103】また、第1異方形状粉末と第1反応原料との反応によって余剰成分が生成する場合において、余剰成分の除去を行う時には、余剰成分を除去した中間焼結

体に対し、さらに、静水圧処理を施し、これを再焼成しても良い。また、焼結体密度及び配向度をさらに高めるために、熱処理後の焼結体に対してさらにホットプレスを行う方法も有効である。さらに、化合物微粉を添加する方法、CIP処理、ホットプレス等の方法とを組み合わせて用いても良い。

【0104】次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法の作用について説明する。第1異方形状粉末及び第1反応原料を混合し、これを第1異方形状粉末に対して一方向から力が作用するような成形方法を用いて成形すると、第1異方形状粉末に作用する剪断応力によって第1異方形状粉末が成形体中に配向する。このような成形体を所定の温度で加熱すると、第1異方形状粉末と第1反応原料が反応し、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物が生成する。

【0105】この時、第1異方形状粉末の発達面と第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面との間には格子整合性があるので、第1異方形状粉末の発達面が、生成した第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面として承継される。そのため、焼結体中には、特定の結晶面が一方向に配向した状態で、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の異方形状結晶が生成する。

【0106】層状ペロブスカイト型化合物からなる異方形状粉末を反応性テンプレートとして用いて、等方性ペロブスカイト型化合物のみを生成させる従来の方法は、異方形状粉末及びその他の原料に含まれるすべてのAサイト元素及びBサイト元素を含む等方性ペロブスカイト型化合物からなる結晶配向セラミックス又は異方形状粉末のみが製造可能である。

【0107】一方、反応性テンプレートとして用いる異方形状粉末の材質は、結晶格子の異方性の大きく、かつ、等方性ペロブスカイト型化合物との間に格子整合性を有するものであることが必要であるが、作製しようとする等方性ペロブスカイト型化合物の組成によっては、このような条件を満たす材料が存在しないか、あるいは、その探索に著しい困難を伴う場合がある。従って、従来の方法では、得られる結晶配向セラミックス又は異方形状粉末の組成制御、特に、Aサイト元素の組成制御には限界があった。

【0108】これに対し、まず、異方形状粉末の合成が容易な層状ペロブスカイト型化合物からなる第2異方形状粉末を反応性テンプレートに用いて、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなる異方形状粉末Aを合成し、次いで、この異方形状粉末Aを反応性テンプレートに用いて結晶配向セラミックスを製造する第1の方法によれば、結晶格子の異方性の小さい第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物であっても、任意の結晶面が配向した結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができる。

【0109】しかも、第2異方形状粉末及び第2反応原料の組成を最適化すれば、余剰Aサイト元素を含まない異方形状粉末Aであっても合成することができる。そのため、従来の方法に比してAサイト元素の組成制御が容易化し、従来の方法では得られない組成を有する第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を主相とする結晶配向セラミックスであっても製造することができる。

【0110】また、第1異方形状粉末として、層状ペロブスカイト型化合物からなる第2異方形状粉末を用いる第2の方法によれば、焼結と同時に第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を合成することができる。また、成形体中に配向させる第2異方形状粉末及びこれと反応させる第1反応原料の組成を最適化すれば、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を合成すると同時に、第2異方形状粉末から余剰Aサイト元素を余剰成分として排出することができる。

【0111】さらに、熱的又は化学的な除去が容易な余剰成分を生成する第2異方形状粉末を第1異方形状粉末として用いた場合には、実質的に余剰Aサイト元素を含まず、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、特定の結晶面が配向した結晶配向セラミックスが得られる。

【0112】

【実施例】（実施例1）以下の手順に従い、NN組成を有する板状粉末を合成した。まず、化学量論比でB₁N₂組成となるようにB₁₂O₃粉末、Na₂CO₃粉末及びNb₂O₅粉末を秤量し、これらを湿式混合した。次いで、この原料に対し、フランクスとしてNaClを50wt%添加し、1時間乾式混合した。さらに、得られた混合物を白金るつぼに入れ、850℃×1hの条件下で加熱し、フランクスを完全に溶解させた後、1050℃×1hの条件下で加熱し、B₁NN₂の合成を行った。なお、昇温速度は、200℃/hとし、降温速度は、200℃/hとした。

【0113】冷却後、反応物から湯煎によりフランクスを取り除き、B₁NN₂粉末を得た。得られたB₁NN₂粉末は、{001}面を発達面とする板状粉末であった。また、この粉末の平均アスペクト比は、3～5であり、平均粒径は、5～10μmであった。

【0114】次に、このB₁NN₂板状粉末とNa₂CO₃粉末とを、化学量論比でNN組成となるように秤量し、これらを湿式混合した。次いで、これらの原料に対し、フランクスとしてNaClを50wt%添加し、1時間乾式混合した。さらに、得られた混合物を白金るつぼに入れ、850℃×8hの条件下で熱処理を行った。なお、昇温速度は、200℃/hとし、降温速度は200℃/hとした。

【0115】得られた反応物には、NN粉末に加えてB₁₂O₃が含まれているので、反応物からフランクスを

取り除いた後、これをHNO₃ (1N) 中に入れ、余剰成分として生成したBi₂O₃を溶解させた。さらに、この溶液を濾過してNN粉末を分離し、80℃のイオン交換水で洗浄した。得られたNN粉末は、{100}面を発達面とする板状粉末であった。また、この粉末の平均アスペクト比は、3～10であり、平均粒径は、1～10 μmであった。

【0116】(実施例2)以下の手順に従い、KNN組成を有する板状粉末を合成した。まず、実施例1前段と同一の手順に従い、B1NN2板状粉末を合成した。次に、このB1NN2板状粉末、Na₂CO₃粉末及びK₂CO₃粉末を、化学量論比でKNN組成となるように秤量した以外は、実施例1後段と同一の手順に従い、KNN粉末を合成した。得られたKNN粉末は、{100}面を発達面とする板状粉末であった。また、この粉末の平均アスペクト比は、3～10であり、平均粒径は、1～10 μmであった。

【0117】(実施例3)以下の手順に従い、NN組成を有する板状粉末を合成した。まず、化学量論比でBi_{2.5}Na_{3.5}Nb₅O₁₈(以下、これを「B1N5」という。)組成となるようにBi₂O₃粉末、Na₂CO₃粉末及びNb₂O₅粉末を秤量した以外は、実施例1前段と同一の手順に従い、B1NN5板状粉末を合成した。次に、このB1NN5板状粉末とNa₂CO₃粉末とを、化学量論比でNN組成となるように秤量した以外は、実施例1後段と同一の手順に従い、NN粉末を合成した。図1及び図2に、それぞれ、得られた粉末のSEM写真及びX線回折図形を示す。得られた粉末は、NN単相であり、かつ{100}面を発達面とする板状粉末であった。また、この粉末の平均アスペクト比は、10～20であり、平均粒径は、5～10 μmであった。

【0118】(実施例4)以下の手順に従い、KNN組成を有する板状粉末を合成した。まず、化学量論比でB1NN5組成となるようにBi₂O₃粉末、Na₂CO₃粉末及びNb₂O₅粉末を秤量した以外は、実施例1前段と同一の手順に従い、B1NN5板状粉末を合成した。次に、このB1NN5板状粉末、Na₂CO₃粉末、K₂CO₃粉末及びNb₂O₅粉末を、化学量論比でKNN組成となるように秤量した以外は、実施例1後段と同一の手順に従い、KNN粉末を合成した。得られたKNN粉末は、{100}面を発達面とする板状粉末であった。また、この粉末の平均アスペクト比は、10～30であり、平均粒径は、5～10 μmであった。

【0119】(実施例5)以下の手順に従い、KNbO₃(以下、これを「KN」という。)組成を有する板状粉末を合成した。まず、化学量論比でBi_{2.5}K_{0.5}Nb₂O₉(以下、これを「B1KN2」という。)組成となるように、Bi₂O₃粉末、K₂CO₃粉末及びNb₂O₅粉末を秤量し、これらを湿式混合し

た。次いで、この原料に対し、フラックスとしてKC1を50wt%添加し、1時間乾式混合した。さらに、得られた混合物を白金るつぼに入れ、800℃×1hの条件下で加熱し、フラックスを完全に溶解させた後、900℃×1hの条件下で加熱し、B1KN2の合成を行った。なお、昇温速度は、200℃/hとし、降温速度は、200℃/hとした。

【0120】冷却後、反応物から湯煎によりフラックスを取り除き、B1KN2粉末を得た。得られたB1KN2粉末は、{001}面を発達面とする板状粒子であった。また、この粉末の平均アスペクト比は、3～5であり、平均粒径は、5～10 μmであった。

【0121】次に、このB1KN2板状粉末とK₂CO₃粉末とを化学量論比でKN組成となるように秤量し、これらを湿式混合した。次いで、これらの原料に対し、フラックスとしてKC1を50wt%添加し、1時間乾式混合した。さらに、得られた混合物を白金るつぼに入れ、800℃×8hrの条件下で熱処理を行った。なお、昇温速度は200℃/hとし、降温速度は、200℃/hとした。

【0122】得られた反応物には、KN粉末に加えてBi₂O₃が含まれているので、実施例1後段と同一の手順に従い、Bi₂O₃を除去して、KN粉末を得た。得られたKN粉末は、{100}面を発達面とする板状粉末であった。また、この粉末の平均アスペクト比は、3～10であり、平均粒径は、1～10 μmであった。

【0123】(実施例6)実施例3で得られたNN板状粉末を用いて、KNNを主相とする結晶配向セラミックスを作製した。まず、実施例3で得られたNN板状粉末、非板状KN粉末を1:1のモル比で秤量し、20時間の湿式混合を行った。

【0124】混合終了後、バインダ(積水化学(株)製、エスレックBH-3)、可塑剤(フタル酸ブチル)及び焼結助剤(CuO)を、それぞれ、合成する焼結体中のKNN1molに対して10.35g、10.35g及び0.795gをスラリーに加えた後、さらに1h混合した。

【0125】なお、非板状KN粉末は、所定量のK₂CO₃粉末及びNb₂O₅粉末を含む混合物を800℃で4時間加熱し、反応物をポールミル粉碎する固相法により作製した。

【0126】次に、ドクターブレード装置を用いて、スラリーを厚さ100 μmのテープ状に成形した。さらに、このテープを積層、圧着及び圧延することにより、厚さ1.5mmの板状成形体を得た。次に、得られた板状成形体を、大気中において、加熱温度：600℃、加熱時間：2時間、昇温速度：50℃/h、冷却速度：炉冷の条件下で脱脂した。さらに、板状成形体を圧力：300MPaでCIP処理した後、大気中において、1100℃又は1125℃で10時間焼成した。

【0127】得られた結晶配向セラミックス中のKNNの{100}面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による{100}面の配向度は、加熱温度1100℃の焼結体で43%、加熱温度125℃の焼結体で64%であった。

【0128】(実施例7) 実施例3で得られたNN板状粉末を用い、NN板状粉末、非板状KN粉末、非板状KNN粉末を1:1:3のモル比で配合した以外は、実施例6と同一の手順に従い、KNNを主相とする結晶配向セラミックスを作製した。なお、非板状KNN粉末及び非板状KN粉末は、所定量の K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末及び Nb_2O_5 粉末を含む混合物を800℃で4時間加熱し、反応物をポールミル粉碎する固相法により作製した。

【0129】得られた結晶配向セラミックス中のKNNの{100}面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による{100}面の配向度は、加熱温度1100℃の焼結体で30%、加熱温度125℃の焼結体で38%であった。

【0130】(実施例8) 実施例3で得られたNN板状粉末を用い、NN板状粉末、 K_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末を2:1:1のモル比で配合した以外は、実施例6と同一の手順に従い、KNNを主相とする結晶配向セラミックスを作製した。

【0131】得られた結晶配向セラミックス中のKNNの{100}面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による{100}面の配向度は、加熱温度1100℃の焼結体で36%であった。

【0132】(実施例9) 実施例3で得られたNN板状粉末を用い、NN板状粉末、非板状NN粉末、非板状KN粉末を1:1:2のモル比で配合した以外は、実施例6と同一の手順に従い、KNNを主相とする結晶配向セラミックスを作製した。なお、非板状NN粉末及び非板状KN粉末は、所定量の Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末及び Nb_2O_5 粉末を含む混合物を800℃で4時間加熱し、反応物をポールミル粉碎する固相法により作製した。

【0133】得られた結晶配向セラミックス中のKNNの{100}面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による{100}面の配向度は、加熱温度1125℃の焼結体で40%であった。さらに、得られた焼結体を厚さ0.7mm、直径11mmに研削、研磨、加工した後、Au電極をスパッタにより円盤状試料の上下面にコーティングした。円盤状試料に分極処理を施した後、共振反共振法により圧電電圧センサg係数(g_{31})及び圧電歪み定数(d_{31})を測定した。なお、円盤状試料の上下面是、テープ面に対して平行な面になるよう加工した。その結果、 g_{31} は、 $1.0 \times 10^{-3} Vm/N$ であり、 d_{31} は、 $34.6 pm/V$ であった。 d_{31} の値は、後述する無配向KNN焼結体(比較例1)の場合に比べて、約1.5倍であった。

N焼結体(比較例1)の場合に比べて、約1.2倍であった。

【0134】(実施例10) 実施例3で得られたNN板状粉末を用い、焼成時間を20時間とした以外は、実施例9と同一の手順に従い、KNNを主相とする結晶配向セラミックスを作製した。

【0135】得られた結晶配向セラミックス中のKNNの{100}面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による{100}面の配向度は、加熱温度1125℃の焼結体で30%であった。さらに得られた焼結体から、実施例9と同一の手順に従い、圧電特性評価用の円盤状試料を作製した。円盤状試料に分極処理を施した後、共振反共振法により圧電電圧センサg係数(g_{31})及び圧電歪み定数(d_{31})を測定した。その結果、 g_{31} は、 $9.7 \times 10^{-3} Vm/N$ であり、 d_{31} は、 $44.7 pm/V$ であった。 d_{31} の値は、後述する無配向KNN焼結体(比較例1)の場合に比べて、約1.5倍であった。

【0136】(実施例11) 実施例3で得られたNN板状粉末を用い、NN板状粉末、非板状NN粉末、非板状KN粉末を1:9:1のモル比で配合し、焼成時間を5時間とした以外は、実施例9と同一の手順に従い、KNNを主相とする結晶配向セラミックスを作製した。なお、非板状NN粉末及び非板状KN粉末は、所定量の Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末及び Nb_2O_5 粉末を含む混合物を800℃で4時間加熱し、反応物をポールミル粉碎する固相法により作製した。

【0137】得られた結晶配向セラミックス中のKNNの{100}面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による{100}面の配向度は、加熱温度1100℃の焼結体で96%であった。図3に、本実施例で得られた結晶配向セラミックスのテープ面に対して平行な面について測定されたX線回折图形を示す。さらに、得られた焼結体から、実施例9と同一の手順に従い、圧電特性評価用の円盤状試料を作製した。円盤状試料に分極処理を施した後、共振反共振法により圧電電圧センサg係数(g_{31})及び圧電歪み定数(d_{31})を測定した。その結果、 g_{31} は、 $22.5 \times 10^{-3} Vm/N$ であり、 d_{31} は、 $41.3 pm/V$ であった。これらは、後述する無配向KNN焼結体(比較例1)の場合に比べて、 g_{31} で約1.6倍、 d_{31} で約1.4倍であった。

【0138】(比較例1) 出発原料として、固相法により合成したKNN粉末のみを用いた以外は、実施例6と同一の手順に従い、KNNを主相とする無配向セラミックスを作製した。得られた無配向セラミックスのロットゲーリング法による{100}面配向度は、加熱温度によらず、0%であった。また、圧電電圧センサg係数(g_{31})は、加熱温度1100℃の焼結体で $13.9 \times 10^{-3} Vm/N$ であった。さらに、加熱温度110

0℃の焼結体の圧電歪み定数 (d_{31}) は、29.2 p m/Vであった。

【0139】表1に、実施例9、10、11及び比較例1で得られた各焼結体の焼成条件及び焼結体特性を示す。

【0140】

【表1】

	焼結条件			焼結体特性		
	温 度 (°C)	保 持 時 間 (h)	雰 囲 気	配 向 度 (%)	d_{31} (pm/V)	E_{31} (10 ⁻³ Vm/N)
実施例9	1125	10	大 気	40	34.6	10.7
実施例10	1125	20	大 気	30	44.7	9.7
実施例11	1100	5	大 気	96	41.3	22.5
比較例1	1100	1	大 気	0	29.2	13.9

【0141】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

【0142】例えば、上記実施例では、5価金属としてNbを含むペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物に対して本発明を適用した例について主に説明したが、5価金属としてNb又はTaを含むもの、あるいは、Nb、Ta及びTaの内の2種以上の5価金属を含むものに対しても本発明を同様に適用することができる。

【0143】また、上記実施例では、結晶配向セラミックスを製造するに際し、常圧で熱処理を行っているが、熱処理後の焼結体に対して、ホットプレスあるいはHIP処理を行い、結晶配向セラミックスの緻密化を行っても良い。

【0144】また、本発明に係る異方形状粉末Aは、本発明に係る結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして特に好適であるが、本発明に係る異方形状粉末Aの用途はこれに限定されるものではなく、圧電ゴム複合材料用の粉末等としても用いることができる。

【0145】さらに、上記実施の形態では、圧電材料として好適なペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなる結晶配向セラミックス及び異方形状粉末A並びにこれらの製造方法について主に説明したが、ペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物に対して適当な副成分及び/又は副相を添加すれば、熱電特性やイオン伝導特性を付与することができる。そのため、本発明に係る製造方法を応用すれば、熱電材料やイオン伝導材料として好適な結晶配向セラミックス及び異方形状粉末Aであっても製造することができる。

【0146】

【発明の効果】本発明に係る結晶配向セラミックスは、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を主相とする多結晶体からなり、かつ、多結晶体を構成する

各結晶粒の特定の結晶面が配向しているので、同一組成を有する無配向セラミックスに比して高い特性を示すという効果がある。

【0147】また、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、その発達面が第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第1異方形状粉末を反応性テンプレートとして用いているので、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、特定の結晶面が配向した結晶配向セラミックスを容易かつ低コストで得られるという効果がある。また、第1異方形状粉末及び第1反応原料の組成を最適化することによって、結晶配向セラミックスの主相を構成する第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物に含まれるAサイト元素の組成制御が容易化するという効果がある。

【0148】また、本発明に係る異方形状粉末Aは、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、特定の結晶面を発達面とするので、これを結晶配向セラミックス製造用の反応性テンプレートとして用いれば、従来の方法では得られない組成を有する第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、高い配向度を有する結晶配向セラミックスが得られるという効果がある。

【0149】さらに、本発明に係る異方形状粉末Aの製造方法は、層状ペロブスカイト型化合物からなる所定の第2異方形状粉末を反応性テンプレートとして用い、これと所定の組成を有する第2反応原料とをフランクス中で反応させて、第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物からなり、かつ、任意の結晶面を発達面とする異方形状粉末Aが容易に得られるという効果がある。また、第2異方形状粉末及び第2反応原料の組成を最適化することによって、異方形状粉末Aを構成する第2のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物に含まれるAサイト元素の組成制御が容易化するという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、実施例3で得られたNN板状粉末のSEM写真である。

【図2】 図2は、実施例3で得られたNN板状粉末の

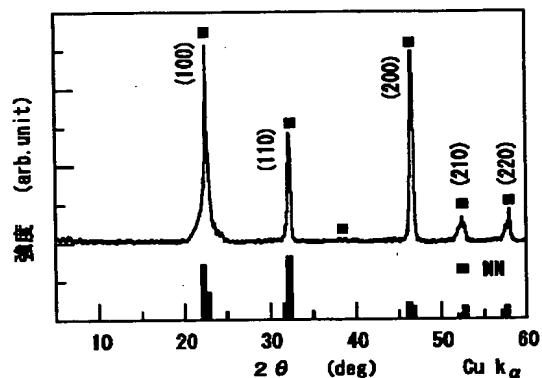
X線回折図形である。

【図3】 図3は、実施例11で得られた結晶配向セラミックスのテープ面に対して平行な面について測定されたX線回折図形である。

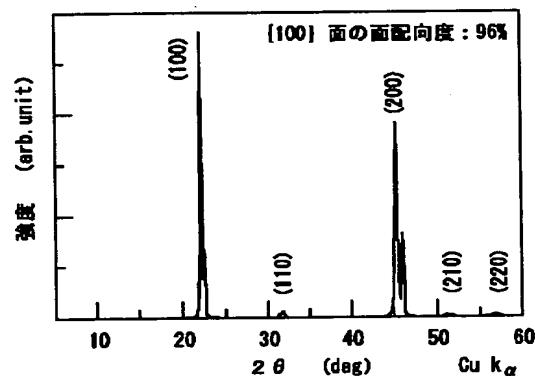
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 谷 俊彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA20 AA43
BA10 CA01 CA02

BEST AVAILABLE COPY